

А.С. СТЕПАНОВ, В.В. ЯНИЛКИН, докт. хим. наук,
А.Р. МУСТАФИНА, канд. хим. наук,
Н.В. НАСТАПОВА, канд. хим. наук,
В.В. СКРИПАЧЕВА, канд. хим. наук,
С.Е. СОЛОВЬЕВА, канд. хим. наук,
И.С. АНТИПИН, чл.-корр. РАН, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

ЭЛЕКТРОПЕРЕКЛЮЧАЕМОЕ СВЯЗЫВАНИЕ *n*-СУЛЬФОНАТО-ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОМ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И КОБАЛЬТА(III)

При смешивании *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена (TCAS) с солями $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ и FeCl_3 по отдельности и совместно в водном буферном растворе при $\text{pH} = 2.5$ образуются двойные $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS}$, $\text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ и тройной $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ комплексы, соответственно. Связывание ионов Fe^{3+} происходит медленно. Одноэлектронное восстановление ионов металлов в комплексах происходит труднее, чем в свободном состоянии. Наблюдается явление редокс-переключаемого связывания. Обратимый перенос одного электрона на $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ приводит к снижению свободной энергии его связывания на 3.9 кДж/моль, а восстановление иона Fe^{3+} сопровождается полным быстрым распадом комплекса.

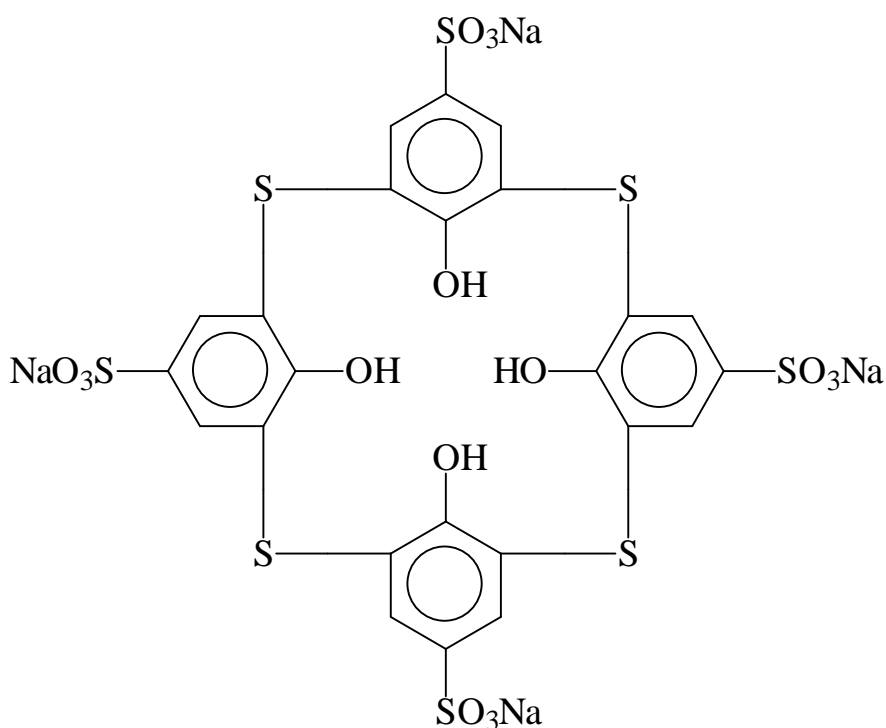
At mixing of *p*-sulfonatotiacalix[4]arene (TCAS) with salts $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ and FeCl_3 separately and in common in a water buffer solution at $\text{pH} = 2.5$ are formed double $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS}$, $\text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ and threefold $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ complexes, accordingly. The linkage of ions Fe^{3+} occurs slowly. The single electron reduction of metal ions in complexes occurs more difficultly, than in a free condition. The phenomenon of redox-switched linkage is observed. The reversible single electron transfer on $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ results in decrease of free energy of its binding on 3.9 kJ/mol and the reduction of an ion Fe^{3+} is accompanied by complete fast dissociation of a complex.

Электрохимическое окисление или восстановление компонентов супрамолекулярных систем может оказывать существенное влияние на их физико-химические свойства [1, 2]. Если редокс-процессы и наблюдаемые эффекты являются обратимыми, такие системы и происходящие в них процессы называют редокс-переключаемыми (электропереключаемыми) [1, 2]. С точки зрения создания систем молекулярного распознавания, селективных сенсоров и экстрагентов, молекулярных устройств и машин, и др. вполне отчетливый интерес вызывает редокс-переключаемое связывание молекулами рецепторов (хозяев) субстратов (гостей).

Ранее [3, 4] было показано, что *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен (TCAS),

выступая в роли хозяина, может по типу гость-хозяин одновременно или по отдельности связывать по верхнему и нижнему ободу различные катионы.

С целью установления возможности редокс-переключаемого связывания ионов и комплексов металлов каликсаренами нами методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано электрохимическое восстановление двойных $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS}$, $\text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ и тройного $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ комплексов, которые образуются при смешивании *n*-сульфонат-отиаксаликс[4]арена с солями $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ и FeCl_3 в водном буферном растворе при $\text{pH} = 2.50$ (0.1 М раствор гидрохлорида трис (гидрокси метил) аминокметана).



TCAS·4Na⁺

Для комплекса $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS}$ на ЦВА-кривых наблюдается одноэлектронный обратимый пик восстановления Co(III) в Co(II) , сдвинутый на 40 мВ в сторону отрицательных значений ($E_p^{\text{red}} = 0.0 \text{ В}$, $E_p^{\text{reox}} = + 0.06 \text{ В}$ отн. Ag/AgCl , 0.1 М KCl) относительно пика восстановления свободного $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$. Ток пика восстановления контролируется диффузией, но в ~ 1.6 раза ниже, чем свободного $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$. Сдвиг потенциала пика обусловлен лучшим связыванием TCAS $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ нежели $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+}$ ($\Delta G_0 = - 3.9 \text{ кДж/моль}$). Для комплекса $\text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ наблюдается одноэлек-

тронный пик восстановления Fe(III) в Fe(II) (рис.1). Потенциал пика сдвинут относительно пика восстановления свободных ионов Fe^{3+} в область менее положительных значений. С увеличением скорости развертки потенциала ν от 10 до 200 мВ/с сдвиг возрастает со 170 до 220 мВ. Такая зависимость потенциала пика от скорости развертки потенциала характерна для процессов обратимого переноса электрона с последующей химической реакцией [5]. В то же время пик ре-окисления электрохимически генерированных ионов Fe^{2+} фиксируется практически при том же потенциале ($+0.49 \div +0.51$ В), что и в отсутствие TCAS. Этот факт свидетельствует о полной быстрой необратимой диссоциации комплекса после одноэлектронного восстановления. На повторной ЦВА-кривой, записанной непрерывно после первой, при $\nu = 100$ и 200 мВ/с появляется слабоинтенсивный пик восстановления свободных ионов Fe^{3+} ($E_p^{\text{rered}} = +0.43$ В), более отчетливо выраженный при более высокой скорости 200 мВ/с (рис. 1). При этом на второй ЦВА-кривой несколько снижается и ток пика восстановления связанных в комплекс ионов, поскольку

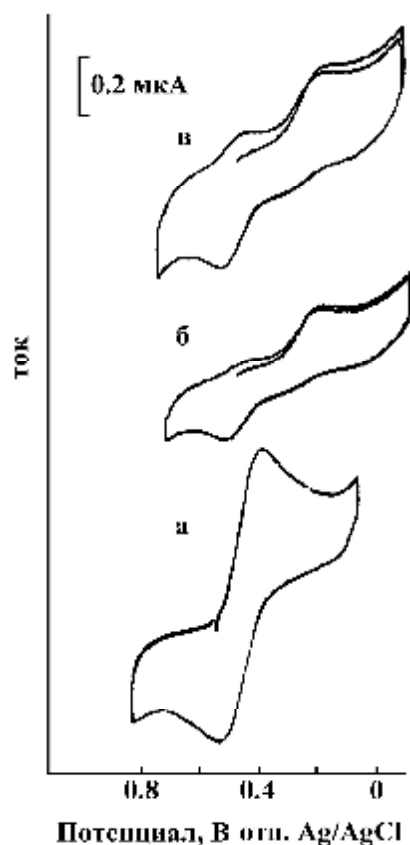


Рис. 1. ЦВА-кривые $1.5 \cdot 10^{-3}$ М Fe^{3+} (а) и $\text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ (б, в) на Pt электроде в буферном растворе. рН = 2.50. ν , мВ/с: 100 (а, б), 200 (в).

часть ионов Fe^{3+} уже восстановилась в свободном виде. Фиксирование пика восстановления несвязанных ионов Fe^{3+} говорит о медленности стадии связывания TCAS иона Fe^{3+} во временной шкале записи ЦВА-кривых (секунды), т.е. о малой величине константы скорости связывания.

На ЦВА-кривых тройного комплекса $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ при потенциалах восстановления связанного Fe^{3+} ($E_p^{\text{red}} = +0.24$ В) наблюдается лишь слабо выраженный пик, а основной интенсивный пик восстановления ($E_p^1 = 0.00$ В) фиксируется при потенциалах восстановления $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ (рис. 2). Ток этого пика контролируется скоростью массопереноса. На обратной ветви ЦВА при скоростях $\nu = 10 \div 50$ мВ·с⁻¹ отсутствует пик ре-окисления связанного $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+}$ и он

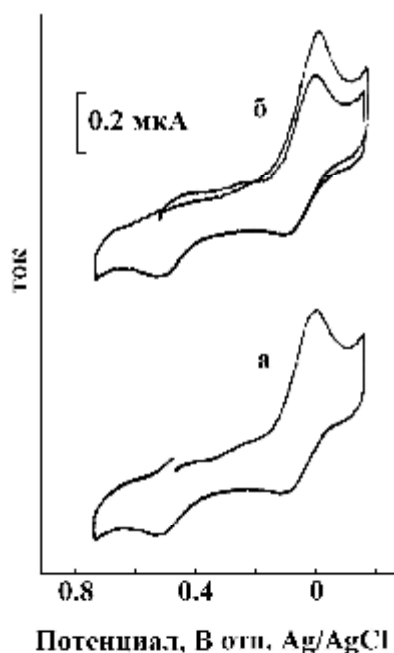


Рис. 2. ЦВА-кривые $1.5 \cdot 10^{-3}$ М комплекса $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$ на Pt электроде в буферном растворе: 1 цикл (а) и 2 цикла (б). $\text{pH} = 2.50$, $\nu = 100$

незначительной интенсивности появляется только при $\nu = 100$ и $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 2). Но при всех скоростях развертки потенциала фиксируется интенсивный пик ре-окисления свободного Fe^{2+} . При повторной записи ЦВА при $\nu = 100 - 200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ появляется дополнительный слабоинтенсивный пик восстановления свободного Fe^{3+} и снижается интенсивность основного пика восстановления.

Совокупность полученных результатов приводят к следующим выводам. Ионы $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ в тройном комплексе восстанавливаются при тех же потенциалах, что и в двойном комплексе. Ионы Fe^{3+} в тройном комплексе лишь в небольшой степени восстанавливаются при потенциалах восстановления двойного комплекса $\text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{3+}$. Их количественное восстановление происходит при более от-

рицательных потенциалах, а именно при потенциалах восстановления связанных ионов $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$. Следовательно, при этих потенциалах суммарно на комплекс переносится два электрона с переводом ионов обоих металлов в менее окисленное состояние M(II) . Отсутствие пика ре-окисления $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+}$ при малых ν и существенное его снижение при больших скоростях развертки означают наличие в тройном комплексе внутри- и/или межмолекулярного переноса электрона от $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+}$ на Fe^{3+} , т.е. в тройном комплексе происходит медиаторное восстановление Fe^{3+} . После одноэлектронного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} тройной комплекс $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Fe}^{2+}$ быстро распадается с образованием свободного Fe^{2+} и двойного комплекса $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+} \cdot \text{TCAS}$. Одноэлектронное окисление свободного Fe^{2+} приводит к свободному Fe^{3+} , который медленно связывается $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+} \cdot \text{TCAS}$ в тройной комплекс.

Список литературы: 1. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim. 1995. – 281 p. 2. *Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M.* Supramolecular Electrochemistry. Wiley-

VCH. 1999. – 256 p. **3.** *Amirov R., McMillan Z., Mustafina A. et al.* Inorganic Chem. Commun. 2005, – N 8. – P. 821. **4.** *Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Gubaidullin A.T. et al.* Inorg. Chem. 2005, – V. 44. – P. 4017. **5.** *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. – 552 с.

Поступила в редколлегию 07.04.08.

УДК 621.357.7

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук,
В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, **А.А. МАЙЗЕЛИС**,
Ю.В. ИЛЬЯШЕНКО, НТУ «ХПИ», г. Харьков

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ИЗ МОНО-ВАНН

Наведено закономірності формування й розчинення шарів покриттів з міді, нікелю, цинку й сплавів нікелю з міддю й цинком. Підібрані ліганди, які забезпечують зв'язування іонів електропозитивних металів у більш міцні комплекси, завдяки чому збільшується утруднення розчинення електронегативних шарів в області потенціалів осадження більш електропозитивних шарів.

The mechanisms of formation and dissolution of coating layers of copper, nickel, zinc and alloys of nickel with copper and zinc are presented. The ligands providing linkage of electropositive metals ions in stronger complexes are offered. They increase dissolution difficulties of electronegative layers in the region of electrodeposition potentials of more electropositive layers.

Вступление. В последние годы возрос интерес к гальваническим покрытиям, состоящим из чередующихся тонких металлических слоев. Такие покрытия в ряде случаев превосходят традиционные гальванические покрытия по прочности, твердости, электропроводности и износостойкости, обладают более высокими защитными свойствами [1]. Получение кристаллографически сцепленных слоистых структур привело к разработке нового класса материалов, названных «мультислойная суперрешетка» [2]. Как правило, макрослойные покрытия осаждают на постоянном токе из нескольких электролитов, а микрослоистые наноструктуры, состоящие из металлов и их сплавов – из одного электролита с использованием программного режима импульсного тока [3, 4].

Одним из перспективных направлений увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий, их адгезии к подложке, способности к сварке, со-